Beiträge

zur

Kenntniss der Oxymethylenketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

vorgelegt von

Franz Jörissen

aus Aachen.

AACHEN

Druck von Speckheuer & Cie.

1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543921_0114

Beiträge

zur

Kenntniss der Oxymethylenketone.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Facultät

der

UNIVERSITÄT BASEL

vorgelegt von

Franz Jörissen

aus Aachen.

AACHEN

Druck von Speckhoener & Cie.

1893.

Meinem lieben Vater

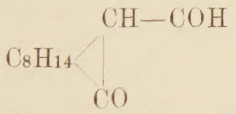
IN DANKBARKEIT

gewidmet.

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Aachen auf Anregung des Herrn Professor Dr. L. Claisen und unter dessen liebenswürdigen Leitung angefertigt. Es sei mir an dieser Stelle gestattet demselben meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die freundliche Unterstützung, welche er mir dabei zu Theil werden liess.

EINLEITUNG.

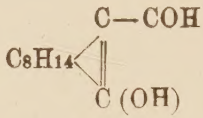
In einer Reihe von Abhandlungen[1]) hat L. Claisen gezeigt, dass den formylirten Säureaethern und Ketonen nicht die ihnen früher beigelegte Constitution zukommt. Statt des einwerthigen Formylrestes —COH enthalten sie den zweiwerthigen Oxymethylenrest =CH.OH und sind daher nicht als Formylderivate, sondern als Oxymethylenverbindungen aufzufassen und zu bezeichnen. Am eingehendsten hat er diesen Nachweis geliefert für die am leichtesten zugängliche Verbindung der erwähnten Klasse, für das Condensationsprodukt aus Ameisenäther und Campher, für welches er in seinen ersten Abhandlungen die Formel



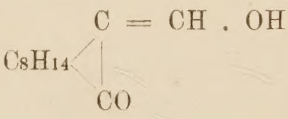
angenommen hatte. Dass indess der Körper diese Constition nicht besitzt und dass er daher auch nicht die Namen Formyl-

1) Sitzungsberichte der math.-physik. Klasse der Kgl. Bayer. Akademie der Wissenschaften zu München. 20. 445.
Berl. Berichte XXV 1776 und XXVI 725.

campher oder Campheraldehyd verdient, welche ihm gemäss jener nächstliegenden Betrachtungsweise anfänglich beigelegt wurden, ergiebt sich klar aus den von Claisen in Gemeinschaft mit Bishop und Sinclair studierten Umsetzungen. In jeder Hinsicht verhält sich dieser „Formylcampher" wie eine hydroxylhaltige Verbindung; da ferner sein Verhalten die Formel



völlig ausschliesst, kann ihm nur die folgende



zugesprochen werden. Dasselbe gilt, wie Claisen an einzelnen Beispielen zeigte, auch für die übrigen theils von ihm, theils von Wislicenus jr.[1]) dargestellten, „formylirten" Ketone und Säureäther; sie müssen sämmtlich als Oxymethylenverbindungen betrachtet werden.[2]) Je nachdem diese Körper durch Condensation des Ameisenäthers entweder mit Essigäther, oder mit Säureäthern R — CH_2 — COO C_2H_5, oder mit Methylketonen R — CO — CH_3, oder mit Methylenketonen R — CO — CH_2 — R erhalten werden, kann man sie in die folgenden vier Gruppen theilen:

1) CH . (OH) = CH — $COOC_2H_5$
2) CH . (OH) = C(R) — $COOC_2H_5$
3) CH . (OH) = CH — CO — R
4) CH . (OH) = C(R) — CO — R

1) Berl. Berichte XX 2931.
2) Vergleiche auch v. Pechmann. Ann. d Chem. 273 164.

Beständig davon in freiem Zustande sind nur die Verbindungen der zweiten und vierten Gruppe; die nach Formel eins und drei zusammengesetzten dagegen gehen in freiem Zustande sofort in complicirter zusammengesetzte Condensationprodukte über, die meist der aromatischen Reihe angegehören.

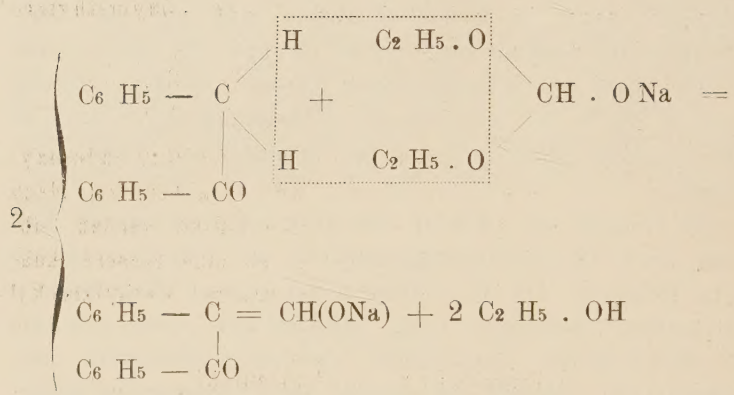
Zu Gruppe vier gehört der Oxymethylencampher und ferner auch die Verbindung, die ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. L. Claisen einer etwas eingehendern Bearbeitung unterzogen habe, nämlich das zuerst von ihm und Meyerowitz[1]) dargestellte Condensationsprodukt aus Ameisenäther und Desoxybenzoïn, das Oxymethylendesoxybenzoïn

$$C_6H_5 - C(=CH \cdot OH) - CO - C_6H_5$$

Nach den von Claisen entwickelten Ansichten über den Mechanismus der Acetessigätherbildung und verwandter Vorgänge muss die Entstehung dieses Körpers durch folgendes Schema dargestellt werden

1.
$$\left\{\begin{array}{l} CH(=O)(OC_2H_5) \\ CH(O\,C_2H_5)(O\,C_2H_5)(O\,Na) \end{array}\right. + Na\,O\,C_2H_5 =$$

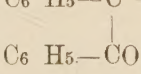
[1]) L. Meyrowitz. Inaugural Dissertation. München.



Die von mir ausgeführte Untersuchung der Verbindung hat, wie zu erwarten war, gezeigt, dass alle ihre Umsetzungen in bester Uebereinstimmung mit der aus der obigen Bildungsgleichung sich ergebenden Formel stehen.

Folgende Reaktionen wurden mit dem Körper ausgeführt:

1) **Umwandlung in den Methyläther.**



Auf dreifache Weise kann, wie Claisen gezeigt hat, der Oxymethylencampher in seine Alkyläther übergeführt werden:

a) durch Erwärmen des Natriumsalzes mit Alkyljodiden:

$$(C_{10}\ H_{14}O) = CH—ONa + JCH_3 =$$
$$(C_{10}\ H_{14}O) = CH—OCH_3 + NaJ$$

b) durch direkte Aetherificirung, das heisst durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Oxymethylencampher in dem betreffenden Alkohol:

$$(C_{10}\ H_{14}\ O) = CH—OH + HO\ .\ CH_3 =$$
$$(C_{10}\ H_{14}\ O) = CH\ .\ O\ .\ CH_3 + H_2O\ .$$

c) durch Erwärmen des Chlorids des Oxymethylencamphers mit Natriumalkylaten:

$$(C_{10}\ H_{14}\ O) = CH \cdot Cl + Na—O—CH_3 =$$
$$(C_{10}\ H_{14}\ O) = CH—O—CH_3 + Na\ Cl \cdot$$

Zur entsprechenden Umwandlung des Oxymethylendesoxybenzoïns habe ich die beiden ersten Methoden benutzt. Nach beiden konnte die Methylverbindung erhalten werden, obgleich das unter a) aufgeführte Verfahren eine bessere Ausbeute lieferte als die direkte Aetherificirung mit Methylalkohol und Salzsäure.

2) Einwirkung von Ammoniak.

Wie Oxymethylencampher sich leicht mit Ammoniak zu dem Amid verbindet:

$$(C_{10}\ H_{14}\ O) = CH \,.\, OH + NH_3$$
$$(C_{10}\ H_{14}\ O) = CH—NH_2 + H_2O$$

so konnte aus dem Oxymethylendesoxybenzoïn durch Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung die correspondirende Amidoverbindung:

$$C_6\ H_5—C = CH—NH_2$$
$$C_6\ H_5—CO$$

erhalten werden.

Entsprechend geht auch die

Einwirkung des Anilins und Paratoluidins.

vor sich unter Enstehung des Anilids:

$$C_6\ H_5—C = CH—NH—C_6\ H_5$$
$$\quad\quad\quad

3) Benzoat des Oxymethylendesoxybenzoïns.

$$C_6H_5—C = CH—O \quad (C_7H_5O)$$
$$\quad\quad\quad

$$C_6H_5—C(=CH\,.\,OH) + O_3 =$$
$$C_6H_5—CO$$
$$C_6H_5—CO + H_2O + CO_2$$
$$C_6H_5—CO$$

Mit Salpetersäure und Kaliumpermanganat schien die Reaction in andrer Richtung zu verlaufen.

4) Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxymethylendesoxybenzoïn.

Von L. Claisen[1]) und seinen Mitarbeitern ist gezeigt worden, dass die 1. 3 Diketone bei der Behandlung mit Hydroxylamin eine neue Körperklasse, die Isoxazole, liefern. Die Reaction verläuft, ohne Zwischenbildung eines Mono — oder Dioxims, nach dem folgenden Schema:

$$R—C(=CH_2—CO—R)(=NH_2)(—HO) = R—C(=CH—C(=N)—R)(—O—) + 2\,H_2O$$

Die so entstehenden Körper sind durch grosse Beständigkeit ausgezeichnet; eine Aufsprengung des Ringes kann nur in seltenen Fällen erzielt werden.

Etwas anders verhalten sich, wie gleichfalls Claisen gezeigt hat, die Oxymethylenketone. Zunächst sind hier als Zwischenprodukte Monoxime fassbar; so giebt der sogenannte Benzoylaldehyd (früher als $C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH_2\,.\,COH$ aufgefasst, nach den neuen Untersuchungen aber als Oxymethylenacetophenon $C_6H_5\,.\,CO\,.\,CH=CH\,.\,(OH)$ zu betrachten) in erster Linie einen Körper, der durch Zu-

1) Berl. Berichte XXIV 130.

sammentritt von 1 Molekül Benzoylaldehyd mit 1 Molekül Hydroxylamin unter Austritt nur eines Moleküls Wasser entstanden ist. Für denselben sind die Formelen:

1) $C_6H_5—C(NOH)—CH = CH(OH)$

oder

2) $C_6H_5—CO—CH = CH—NH \cdot OH$

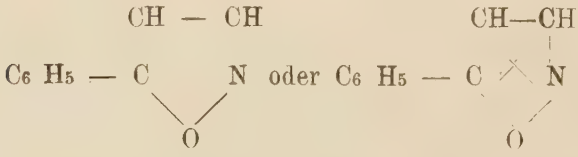
oder

3) $C_6H_5—CO—CH_2—CH = N \cdot OH$

denkbar.

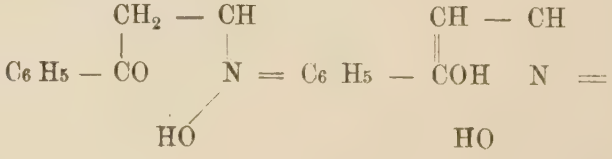
Die erstere kommt in Wegfall, da die Verbindung bei der Wasserentziehung Cyanacetophenon $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CN$ liefert, woraus hervorgeht, dass der Stickstoff in dem Monoxim an das Endkohlenstoffatom gebunden sein muss. Zwischen den beiden anderen Formeln ist vorläufig nicht zu entscheiden, und es muss dahingestelit bleiben. ob der Körper nach Formel 3) ein wirkliches Oxim oder nach Formel 2) ein Hydroxylamid repräsentiert.

Unter andern Bedingungen wird aus dem Monoxim (wie das erste Produkt der Kürze wegen genannt sein mag) durch wasserentziehende Mittel statt des Cyanacetophenon das isomere Phenylisoxazol (α Phenylisoxazol)



gebildet.

Unter Annahme von Formel 3) gestaltet sich der Vorgang folgendermassen:



$$C_6H_5 - C \begin{matrix} CH - CH \\ | \quad | \\ N \quad O \end{matrix} + H_2O .$$

Bei Formel 2 würde der Wasseraustritt zunächst in folgender Weise stattfinden:

$$C_6H_5 - C \begin{matrix} CH = CH \\ | \quad | \\ CO \quad NH \end{matrix} = C \begin{matrix} CH = CH \\ | \quad | \\ HO \quad N \end{matrix} + H_2O .$$

und würde dann eine secundäre Umlagerung des letzteren Complexes in

$$C_6H_5 - C \begin{matrix} CH - CH \\ | \quad | \\ O \quad N \end{matrix} \quad \text{oder} \quad C_6H_5 - C \begin{matrix} CH - CH \\ / \quad | \\ O \quad N \end{matrix}$$

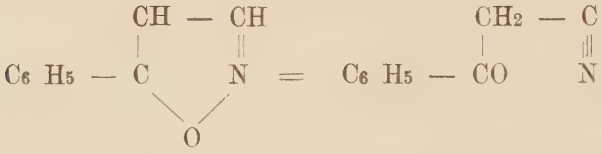
anzunehmen sein.

Das Phenylisoxazol zeigt nun durchaus nicht die Beständigkeit, der aus den Diketonen erhaltenen Isoxazole:

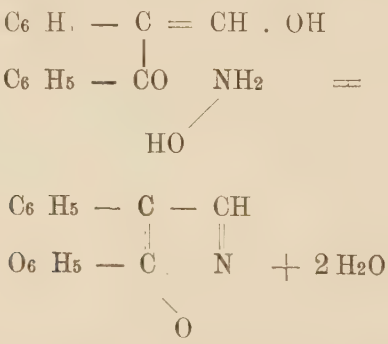
$$R - C \begin{matrix} CH - C \quad R \\ | \quad | \\ N \quad O \end{matrix}$$

Während letztere von Alkalien gar nicht angegriffen werden,

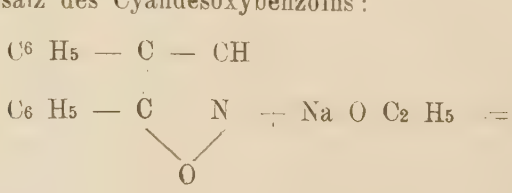
wird das Phenylisaxol durch alkalische Agentien (am leichtesten und fast augenblicklich durch alkaholiches Natriumäthylat) in Cyanacetophenon (resp. dessen Natriumsalz) verwandelt:



Da es wünschenswerth war, diese auffallende Abweichung noch an dem Isoxazol aus einem anderen Oxymethylenketon zu bestätigen, habe ich die Einwirkung des Hydroxylamins auf das Oxymethylendesoxybenzoïn untersucht. Leicht gelang es mir, so zunächst das entsprechende Isoxazol zu gewinnen (α, β Diphenylisoxazol)



Letzteres zeigte genau das Verhalten und die Unbeständigkeit des Monophenylisoxazol in alkoholischem Natriumäthylat gelöst, verwandelte es sich augenblicklich in das Natriumsalz des Cyandesoxybenzoïns:



$$C_6H_5 - C(Na) - C$$
$$C_6H_5 - CO \qquad N + C_2H_5 . OH .$$

Einen weiteren Beleg für die Allgemeinheit der hier dargelegten Verhältnisse bietet auch das

Verhalten des Oxymethylencamphers gegen Hydroxylamin.

Die auf Anregung des Herrn Professor Dr. Claisen von mir unternommene Untersuchung der Einwirkung des Hydroxylamins auf den Oxymethylencampher:

$$C_8H_{14}\begin{cases} C = CH . OH \\ | \\ CO \end{cases}$$

ergab, dass als erstes Produkt ein Monoxim

$$C_8H_{14}\begin{cases} C = CH . NH(OH) \\ | \\ CO \end{cases}$$

oder

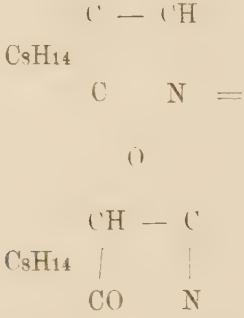
$$C_8H_{14}\begin{cases} CH - CH = N . OH \\ | \\ CO \end{cases}$$

gebildet wird. Alle Versuche, daraus das Isoxazol

$$C_8H_{14}\begin{cases} C - CH \\ \| \quad | \\ C \quad N \\ \diagdown \diagup \\ O \end{cases}$$

darzustellen, blieben vergeblich. Offenbar ist die Combination des Isoxazolringes mit einem anliegenden Nebenring,

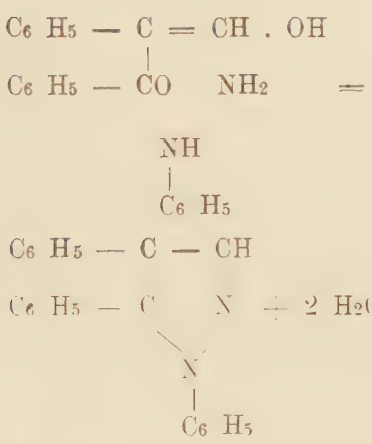
(in diesem Falle demjenigen des Camphers) eine so unbeständige, dass das Isoxazol sofort in das isomere Cyanderivat übergeht:



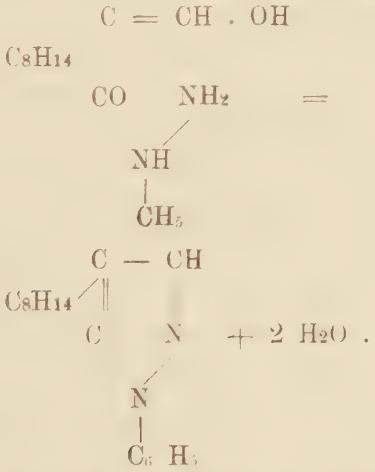
Wie auch die Versuche modificiert wurden, immer resultirte nur Cyancampher, welchem bereits Haller auf einem anderen Wege, durch Behandlung von Natriumcampher mit Cyangas, dargestellt hat. Die Bildung dieses Körpers aus dem Oxymethylencampher erfolgt indessen so leicht und glatt, dass sie als Darstellungsmethode der Haller'schen weit vorzuziehen sein dürfte. Man braucht nur Oxymethylencampher, als Natriumsalz in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge an salzsaurem Hydroxylamin zu versetzen, so fällt quantitativ das Monoxim aus. Gibt man dann eine kleine Menge überschüssiger Natronlauge hinzu, so geht beim Destellieren mit Wasserdämpfen der Cyancampfer in reichlicher Menge und sofort chemisch rein über.

5) Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxymethylendesoxybenzoïn und Oxymethlyencampher.

Die Einwirkung erfolgt so, wie man es gemäss der Fischer'schen Reaction erwarten sollte. Im ersten Falle wurde Triphenylpyrazol erhalten:



im letzteren Falle ein Campherphenylpyrazol, dessen Constitution sich aus der folgenden Gleichung ergiebt:



Beides sind prächtig krystallisierende Verbindungen, die nach der Reduktion mit Natrium und Alkohol und Zusatz eines Oxydationsmittels intensiv die Rothfärbung der Pyrazoline zeigen.

EXPERIMENTELLER THEIL.

Desoxbenzoïn.

Bevor ich dazu übergehe, die Darstellung des Oxymethylendesoxybenzoïns und seiner Derivate mitzutheilen, will ich nicht unterlassen, meine Beobachtungen bezüglich der Bereitung des Desoxybenzoïns selbst anzugeben, die in sofern von Interesse sind, als sie das so langwierige Verfahren, besonders bei der Darstellung grösserer Mengen, wenigstens in etwas abkürzen.

Zinin[1]) hat das Desoxybenzoïn zur Zeit durch Reduktion des Benzoïns mit nascierendem Wasserstoff dargestellt. Nach seinen Angaben arbeiteten auch V. Meyer und L. Oelkers,[2]) welche im Wesentlichen folgende Vorschrift empfehlen:

Je 20 gr Benzoïn werden mit 60 gr 75procentigem Alkohol und 10 gr granuliertem Zink in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt. Zu der heissen Flüssigkeit werden nach und nach 20 gr. 80procentigen, mit Salzsäuregas gesättigten Alkohols zugegeben und das Ganze 2 bis 3 Stunden gekocht. Die Reaktion soll stets eine mässige sein. Ist alles Benzoïn reduziert, so wird nach

1) Ann. d. Chem. 119. 80.
2) Berl. Berichte XXI 1295.

Zusatz von weiteren 10 gr salzsauren Alkohols die Flüssigkeit zur Hälfte eingedampft, vom unverändert gebliebenen Zink abgegossen und das gebildete Desoxybenzoïn mit heissem Wasser gefällt. Nachdem alsdann das überstehende heisse Wasser (aus diesem scheidet sich beim Erkalten Hydrobenzoïn aus) abgegossen worden ist, wird das ölige Desoxybenzoïn mit kaltem Wasser zum Erstarren gebracht; hierauf zwischen Filtrierpapier abgepresst und in Mengen von 10 bis 12 gr aus kleinen Retorten destillirt. Das Produkt wird nochmals abgepresst und aus Alkohol umkrystallisiert. V. Meyer und Oelkers geben eine Ausbeute von 60 Procent des angewandten Benzoïns, den Schmelzpunkt 60° und den Siedepunkt 313–315° an.

Mir ist es nicht gelungen eine grössere Ausbeute als 48 bis 50 Procent des angewandten Benzoïns zu erhalten, sowohl bei genauer Innehaltung der angegebenen Vorschrift, als auch bei Anwendung folgender Verhältnisse:

40 gr Benzoïn in 120 gr 75procentigen Alkohols gelöst, wurden mit 60 gr Zinkstaub in einem Kolben mit Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt und während zweistündigem Kochen 80 gr salzsaurer Alkohol durch den Rückflusskühler zugegeben, wobei die Reaktion eine sehr stürmische war. Die weitere Bearbeitung geschah nach den erwähnten Angaben von V. Meyer

Es sei noch bemerkt, dass auch L. Meyerowitz[1]) nach der Vorschrift von V. Meyer und Oelkers Desoxybenzoïn darstellte, und in sofern von derselben abwich, dass er statt 10 gr granulirten Zinks und 20 gr salzsauren Alkohols, 30 gr Zinkfeile und 40 gr salzsauren Alkohol anwandte.

Oxymethylendesoxybenzoïn.

Zur Darstellung des Oxymethylendesoxybenzoïns diente mir zunächst eine Vorschrift von L. Meyerowitz.[1]) Derselbe

1) Inaugural-Dissertation München.

mischte eine concentrierte, ätherische Lösung von Desoxybenzoïn mit Ameisenäther in äquimolecularem Verhältniss und fügte dieses Gemisch unter starker Abkühlung zu alkoholfreiem Natriumäthylat (1 Mol), das in Aether suspendirt war. Nach eintägigem Stehn wurde das Ganze mit wenig Eiswasser und Natronlauge versetzt und geschüttelt, die wässerige Lösung von der ätherischen getrennt und erstere mit Essigsäure versetzt. Die Oxymethylenverbindung schied sich alsdann als Oel ab, das bald, besonders beim Schütteln fest wurde. Der Schmelzpunkt 110° blieb auch nach wiederholtem Umkrystalisieren aus Alkohol constant.

Diese Methode gab eine zu geringe Ausbeute und nicht viel mehr lieferte die Anwendung von Amylformiat statt des Aethylformiats. Auch bei Anwendung von Ligroïn als Lösungsmittel erhielt ich wenig günstige Resultate. Am besten gelang mir die Darstellung des Oxymethylendesoxybenzoïns mit metallischem Natrium nach folgendem Verfahren:

12 gr Desoxybenzoïn (1 Mol) in 40—50 ccm ganz absolutem Aether gelöst und mit 4,8 gr Ameisensäureäthyläther (1 Mol) gemischt, wurden in einem Kolben mit 1,4 gr metallischem Natriumdraht (1 Mol) zusammengebracht, der in etwa 30 ccm absolutem Aether suspendirt war. Der Kolben wurde dann mit einem Steigrohre versehn. Es trat in den meisten Fällen sofort eine lebhafte Reaction — die sonst durch Hinzufügen einiger Tropfen absoluten Alkokols eingeleitet werden kann — ein, was sich durch Bräunen des Kolbeninhaltes, Auflösung des Natriumdrahtes und gleichzeitiges Erwärmen kundgab. Nunmehr brachte ich den Kolben in eine Kältemischung und liess ihn bis zur Beendigung der Reaction stehn. Am andern Tage versetzte ich die trübe Flüssigkeit, die eine dunkelrothbraune Färbung angenommen hatte mit Eisstückchen, Eiswasser und etwas verdünnter Natronlauge und schüttelte bis klare Lösung erfolgte. Hatte ich mehrere Portionen in Arbeit, so vereinigte ich jetzt die klaren

Lösungen. — Alsdann wurde die wässerige, alkalische Lösung von der ätherischen abgehoben und erstere nochmals mit Aether, letztere zweimal mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Nachdem dann die wässerigen und ätherischen Schichten wieder getrennt waren, wurde aus den vereinigten wässerigen Lösungen der darin suspendirte Aether durch den Luftstrom verjagt und etwaige Unreinigkeiten abfiltrirt. Aus dieser reinen Lösung des Natriumsalzes des Oxymethylendesoxybenzoïns fällte ich die freie Verbindung durch langsames Hinzufügen von Essigsäure unter starker Abkühlung und stetem Umrühren als ein hellgelbes Pulver. Der Schmelzpunkt war genau gleich dem von L. Meyerowitz angegebenen (110°). Die Ausbeute betrug 45% des angewandten Desoxybenzoïns. In alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid versetzt, zeigt es die für alle Körper dieser Art so characteristische Violettfärbung.

Methylverbindung des Oxymethylendesoxybenzoïns.

$(C_{14}H_{10}O) = CH - OCH_3$. [1])

Diese Verbindung habe ich nach zwei Methoden dargestellt und zwar

1) aus dem Natriumsalz des Oxymethylendesoxybenzoïns durch Erwärmen mit Methyljodid;
2) durch directe Aetherificierung mit Methylalkohol und Salzsäure.

ad 1) Zu einer Lösung von 0,3 gr Natrium (1 Atom) in der zwanzigfachen Menge absoluten Methylalkohols wurden 3 gr Oxymethylendesoxybenzoïn (1 Mol) in concentrierter,

1) Dem Oxymethylendesoxybenzoïn gebe ich im Folgenden auch statt:

$C_6H_5 - C = CH . OH$
$\quad\quad\quad

methylalkoholischer Lösung zugegeben. Nach Hinzufügen von 2 gr Methyljodid (1½ Mol) wurde auf dem Wasserbad am Rückflusskühler unter Druck so lange gekocht, bis (nach 8 bis 10 Stunden) neutrale Reaction eingetreten war. Im Anfang war die Reaction eine sehr heftige. Nach dem Erkalten setzte ich unter Eiskühlung Wasser zu, worauf sich das Methylat fest abschied.

In Natronlauge ist es unlöslich; in den gewöhnlichen, organischen Lösungsmitteln dagegen leicht löslich. Es krystallisiert am besten aus verdünntem Methylalkohol in schönen stark glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 56°.

ad. 2) 10 gr Oxymethylendesoxybenzoïn wurden in 40 gr absolutem Methylalkohol gelöst, in eine Stöpselflasche gebracht und unter Eiskühlung trockenes Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung eingeleitet. Fest verschlossen blieb dann die Flasche bei gewöhnlicher Temperatur bis zum anderen Tage stehen. Nach sorgfältigem Oeffnen goss ich den Inhalt langsam in einen Liter Eiswasser. Dies wurde mit Aether ausgeschüttet; die ätherische Lösung von der wässerigen abgehoben und erstere zunächst zweimal mit Wasser, dann mit Natronlauge (1 NaOH zu 3 H_2O) und wiederum mit Wasser ausgeschüttelt. Die nunmehr neutrale Lösung liess ich an der Luft stehen. Nach Verdunsten des Aethers restierte ein Oel, aus dem sich alsbald Krystalle abschieden. Aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, erhielt ich dieselben schönen, glänzenden Blättchen wie oben, deren Schmelzpunkt ebenfalls bis bei 50° lag.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0,1110 gr Substanz gaben 0,3260 gr CO_2 u. 0,0570 gr H_2O
II. 0,1240 gr „ „ 0,3656 gr „ „ 0,0660 gr „

gefunden:

	I.	II.
C:	80,10%	80,41%
H:	5,70%	5,91%

berechnet für C_{15} H_{14} O_2

C: 80,67%
H: 5,88%

Amid des Oxymethylendesoxybenzoïns.

$(C_{10}$ $H_{14}O)$ = CH — NH_2

Die Einwirkung von Ammoniak auf das Oxymethylendesoxybenzoïn wurde zunächst in der Weise ausgeführt, dass ich 3 gr dieser Verbindung mit einem Ueberschuss an wässerigem oder alkoholischem Ammoniak in einem Rohre einschmolz und im Dampfbad auf 100° erhitzte. In beiden Fällen trat eine Rückspaltung in Desoxybenzoïn ein. Auch bei gewöhnlicher Temperatur wirkte wässeriges oder alkoholisches Ammoniak nicht in der gewünschten Weise: wohl aber, wenn es in gasförmigem Zustande in eine ätherische Lösung von Oxymethylendesoxybenzoïn eingeleitet wurde. Demnach löste ich etwa 5 gr Oxymethylendesoxybenzoïn in absolutem Aether und leitete in diese Lösung trockenes Ammoniakgas unter Eiskühlung 1 bis 2 Stunden ein. Das Amid schied sich sofort als festes, gelbes Produkt ab, das abfiltrirt wurde und so lange an der Luft stehn blieb, bis aller Geruch nach Ammoniak verschwunden war. Aus Methyl- und Aethylalkohol krystallisiert es in blassgelben bis weissen Blättchen. Schmelzpunkt 178°.

I. 0,1680 gr Substanz gaben 0,4966 gr CO_2 u. 0,0870 gr H_2O
II. 0,1460 gr „ „ 8,2 ccm N bei 18° u. 754 mm.

gefunden:

	I.	II.
C:	80,61%	—
H:	5,75%	—
N:	—	6,44%

berechnet für C_{15} H_{13} NO

C: 80,71%
H: 5,82%
N: 6,27%

Anilid des Oxymethylendesoxybenzoïns.

(C_{14} $H_{10}O$) = CH — NH — C_6 H_5

3 gr (1 Mol) Oxymethylendesoxybenzoïn in wenig Methylalkohol gelöst, wurden mit einer Lösung von 1.24 gr (1 Mol) Anilin in Essigsäure, tropfenweise unter Abkühlen und stetem Schütteln versetzt. Es schied sich das Anilid sofort, zum Theil als gelbes Oel, das alsbald fest wurde, zum Theil als eine gelbe, feste crystallinische Masse ab. Aus verdünntem Methylalkohol krystallisiert es in feinen, hellgelben langen Nadeln vom Schmelzpunkt 95°.

Die Analyse stimmte mit der erwarteten Formel C_{21} H_{17} NO überein:

0,1759 gr Subst. gaben 7,2 ccm N bei 21° und 752 mm.

gefunden:
N: 4,61%

berechnet für C_{21} H_{17} NO
N: 4 68%.

Para-Toluidid des Oxymethylendesoxybenzoïns.

(C_{14} H_{10} O)=CH . NH — C_6 H_4 — CH_3.

3 gr (1 Mol) Oxymethylendesoxybenzoïn in methylalkoholischer Lösung wurden mit 1,4 gr (1 Mol) para-Toluidin, das in 50procentiger Essigsäure gelöst war, tropfenweise, bei gewöhnlicher Temperatur versetzt, worauf sich sofort ein zähflüssiges Oel abschied. Dieses wurde in Aether aufgenommen

und es krystallisirte das Paratoluidid des Oxymethylendesoxybenzoïns alsbald in schönen gelben Prismen aus. Dieselben erhielt ich aus verdünntem Methylalkohol. Schmelzpunkt 134°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0.2990 gr Substanz gaben 0,9245 gr CO_2 u. 0,1630 gr H_2O
II. 0,3160 gr „ „ 12,1 cmm N bei 17° u. 742 mm.

gefunden:

	I	II.
C:	84,31%	—
H:	6,05%	—
N:	—	4,34%

berechnet für C_{22} H_{19} NO

C: 84,34%
H: 6,07%
N: 4,47%

Benzoat des Oxymethylendesoxybenzoïns.

$(C_{14}\ H_{10}O) = CH - O\ (C_7\ H_5O)$

Das Benzoat habe ich, wie schon erwähnt auf zweierlei Weise dargestellt:

Zunächst löste ich Oxymethylendesoxybenzoïn in absolutem Aether trug in diese Lösung Natriumäthylat in äquimolecularem Verhältniss ein, und gab dem Gemische die berechnete Menge Benzoylclorid zu. Darauf wurde der Kolben mit Rückflusskühler versehn und eine Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Dann fügte ich Wasser hinzu um das abgeschiedene Kochsalz zu lösen, trennte die wässerige von der ätherischen Lösung und trocknete letztere über Chlorcalcium Nachdem dann der Aether im Vacuum verdunstet worden, erübrigte das Benzoat als eine gelbliche Masse, die aus Alkohol, Ligroïn und Aether in schönen Prismen krystallisierte, welche bei 111° schmolzen.

Zweitens erhielt ich das Benzoat auch nach dem Schotten-Baumannschen Verfahren, indem ich einen Gewichtstheil Oxymethylendesoxybenzoïn in der 10—12fachen Menge von zehnprocentiger Natronlauge löste und unter gutem Schütteln und zeitweiliger Abkühlung unter dem Wasserhahn die anderthalbfache Menge Benzoylchlorid hinzufügte. Das Benzoat, welches sich nach kurzer Zeit als gelbliche, bröckelige Masse abschied, wurde abfiltriert und umkrystallisiert. Hierbei fand ich zwei verschiedene Krystallformen von verschiedenem Schmelzpunkte. Schöne Prismen vom Schmelzpunkte 111°, gleich den vorhin erwähnten und lange, spitze Nadeln vom Schmelzpunkte 163°, welche ich leider nicht in so grosser Anzahl fassen konnte, um eine Analyse derselben auszuführen.

Dies letzte Verfahren ist weit aus bequemer als das erste und hat vor jenem den schätzbaren Vorzug einer fast quantitativen Ausbeute, welche bei der Behandlung nach erster Methode sehr gering war.

Die Analysen ergaben Uebereinstimmung mit der erwarteten Formel (C_{14} $H_{10}O$) = CH . O — CO . C_6 H_5

I. 0,4025 gr Substanz gaben 1,1843 gr CO_2 u. 0,1775 gr H_2O
II. 0,3525 gr „ „ 1,0385 gr „ „ 0,1585 gr „

gefunden:

	I.	II.
C:	80,24%	80,34%
H:	4,89%	4,99%

berechnet für C_{22} H_{16} O_3

C: 80,48%
H: 4,87%

Das Benzoat war sehr schwer zu verbrennen und gelang es nur im geschlossenen Rohr über Bleichromat und bei gleichzeitigem Vermischen der Substanz mit gepulvertem Pb Cr O_4 richtige Resultate zu erzielen:

Oxydation des Oxymethylendesoxybenzoïns, zu Benzil, Kohlensäure und Wasser.

Als Oxydationsmittel wandte ich Salpetersäure, Kaliumpermanganat und Chromsäure an, letztere allein mit Erfolg.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure erwartete ich den Verlauf der Reaction ähnlich dem der Oxydation des Benzoïns zu Benzil, erhielt jedoch ein stickstoffhaltiges Produkt.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat gab in reichlicher Menge Braunstein; dann schien sich das freigewordene Alkali in der Weise an der Reaction zu betheiligen, dass es zum Theil das Oxymethylendesoxybenzoïn in Desoxybenzoïn und Ameisensäure zulegte.

Die Chromsäure-Oxydation endlich, gelang am besten in folgender Ausführung:

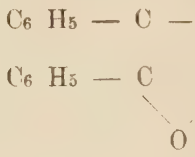
Zu einer Lösung von Oxymethylendesoxybenzoïn in Eisessig, gab ich langsam die, in nicht allzu wenig Wasser gelöste, berechnete Menge Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu und erhitzte dann sofort auf dem Wasserbad. Es trat alsdann bald eine lebhafte Kohlensäureentwickelung ein, nach deren Beendigung der Kolbeninhalt stark mit Wasser verdünnt und so über Nacht stehen gelassen wurde. Am anderen Tage hatte sich ein festes Produkt abgeschieden. Dieses wurde abgesaugt, in einem Mörser mit verdünnter Natronlauge verrieben und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielt ich stark verschmierte Prismen, deren Schmelzpunkt zwischen 88—90° lag. Durch häufiges Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol gelang es, wenn auch nur in geringen Mengen, ganz reine, hellgelbe Krystalle zu erhalten, deren Habitus und Schmelzpunkt (90°) genau mit dem Benzil übereinstimmte.

Das so gewonnene Benzil führte ich alsdann, nach den von Max Pickel[1]) angegebenen Verfahren in Benzilphenyl-

1) Ann. d. Chem. 232. 230.

hydrazin über, indem ich einer alkoholischen Lösung desselben einen Ueberschuss von salzsaurem Phenylhydrazin zufügte. Das sogleich abgeschiedene, feste Produkt wurde zweimal aus Chloroform umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt 225° stimmte scharf mit dem angegebenen überein.

Diphenylisoxazol.



Wie bereits erwähnt, wird das Isoxazol des Oximethylendesoxybenzoïns sofort bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf dasselbe unter Austritt von 2 Molekülen Wasser erhalten, ohne die vorherige Bildung des entsprechenden Oxims.

Eine Lösung von 3 gr (1 Mol) Oxymethylendesoxybenzoïn in 20—30 gr Eisessig wurde in einem Kolben mit 0,9 gr gepulvertem, salzsaurem Hydroxylamin versetzt und circa drei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann soweit eingedampft bis die Masse zu krystallisieren begann. Nach einigem Stehn wurde der ziemlich verschmierte, krystallinische Brei abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Auf die Weise erhielt ich schöne, glänzende Prismen, deren Schmelzpunkt bei 77° lag.

Analyse:

I. 0,1970 gr Substanz gaben 0,5860 gr CO_2 u. 0,0966 gr H_2O
II. 0,1290 gr „ „ 7,2 ccm N bei 14° u. 753 mm.

gefunden:

	I.	II.
C:	81,12%	—
H:	5,44%	—
N:	—	6,48%

berechnet für C_{15} H_{11} NO

C: 81,44%
H: 4,97%
N: 6,33%

Der Körper ist äusserst schwer zu verbrennen. Die Substanz musste mit saurem chromsaurem Kali und gepulvertem Pb Cr O_4 vermischt und im geschlossenen Rohr. über Pb Cr O_4 verbrannt werden.

Aus dem Diphenylisoxazol wurde das isomere

Cyandesoxybenzoïn.

C_6 H_5 — CH — CN

C_6 H_5 — CO

durch Sprengen des geschlossenen Ringes mittels Natriumäthylat leicht gewonnen.

10 gr Diphenylisoxazol (1 Mol) wurden in absolutem Alkohol gelöst und zu einer möglichst konzentrierten Lösung von 1,02 gr Natrium in absolutem Alkohol, gegeben. Es vollzog sich eine lebhafte Reaction unter Aufschäumen und Sieden Das Gemisch blieb eine Zeit lang stehn. Dann wurde Wasser hinzugefügt, mit Aether ausgeschüttelt: die wässerige Lösung von der ätherischen abgehoben und aus ersterer mit Luft aller Aether ausgeblasen. Nachdem etwaige Unreinigkeiten abfiltriert waren, stellte ich die Lösung in Eis und fällte mit Essigsäure. Es schied sich ein Oel ab, das bald fest wurde. Aus Alkohol krystallierte es in glänzenden, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 98°.

Die Analyse, die in diesem Falle sehr leicht ausführbar war, gab Uebereinstimmung mit dem erwarteten Isomeren des Diphenylisoxazols.

I. 0,1720 gr Substanz gaben 0,5125 gr CO_2 u. 0,0790 gr H_2O
II. 0,1325 gr „ „ 7,6 ccm N bei 17° und 750 mm

gefunden:

	I.	II.
C:	81,26%	—
H:	5,10%	—
N:	—	6,54%

berechnet für C_{15} H_{11} NO

C: 81,44%
H: 4,97%
N: 6,33%

Triphenylpyrazol.

C_5 H_6 — C — CH

C_5 H_6 — C N

O

C_6 H_5

Dieser Körper wurde erhalten durch Zugeben von 2,4 gr Phenylhydrazin (1 Mol) zu der noch heissen Lösung von 5 gr Oxymethylendesoxybenzoïn in wenig Eisessig. Die Flüssigkeit erstarrte sofort zu einem dicken krystallinischen Brei, der abgesaugt wurde und unter dem Mikroscop schöne Prismenbüschel zeigte. In Wasser, Natronlauge und Ligroïn war das Produkt unlöslich; in Alkohol, Eisessig, Benzol und Chloroform löslich, am leichtesten in den beiden letzten Lösungsmitteln. Aus siedendem Eisessig krystallisiert es in schneeweissen, glaswolleartigen Krystallen, deren Schmelzpunkt bei 205° lag. Nachdem von Knorr[1]) angegebenen Verfahren giebt es eine prächtige violette Pyrazolin-Reaction:

1) Berl. Berichte XXVI 100.

Ein Pröbchen der Pyrazolbase wird zu dem Zwecke im Reagirglase in Alkohol gelöst und in die siedende Lösung ein Stückchen Natrium geworfen. Nach der Auflösung des Metalles verdünnt man mit Wasser, verjagt den Alkohol, sammelt die Pyrazolinbase durch Ausäthern und verdunstet den Aether. Eine Spur der Base löst man dann in ziemlich starker Schwefelsäure und fügt zu dieser Lösung einen Tropfen Natriumnitrit oder Kaliumdichromatlösung, worauf die erwähnte, prächtige Violettfärbung eintritt. Ist in der zur Lösung angewandten Schwefelsäure eine Spur von salpetriger Säure — die Knorr ebenso wie Chromsäure, Eisenchlorid, Wasserstoffsuperoxyd u. s. w. als Oxidationsmittel empfiehlt — enthalten, so tritt die Färbung sofort ein. Man kann also auch umgekehrt die Pyrazoline als empfindliches Reactionsmittel auf Spuren von Salpetriger-Säure verwenden.

Analyse.

I. 0,0585 gr Substanz gaben 0,1820 gr CO_2 u. 0,0520 gr H_2O
II. 0,2650 gr „ „ 23 ccm N bei 18° und 746 mm

gefunden:

	I.	II.
C:	84,84%	—
H:	6,07%	—
N:	—	9,82%

berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$

C: 85,13%
H: 5,40%
N: 9,46%

Oxim (oder Hydroxylamid) des Oxymethylencamphers.

$(C_{10}H_{14}O) = CH — NH(OH)$; oder $(C_{10}H_{15}O) — CH = N(OH)$

Es wurde auf folgende Weise erhalten:
18 gr fein gepulverter Oxymethylencampher (1 Mol)

wurden durch Schütteln und gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade in 100 ccm. Normalnatronlauge gelöst dann wieder auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, was, wie aus dem Folgenden hervorgeht, sehr wesentlich ist, und nun 6,9 gr gepulvertes, salzsaures Hydroxylamin (1 Mol) mit einem Male zugegeben. — Man thut gut zur Lösung des Ausgangsproduktes etwas weniger als 100 ccm. NaOH und einen geringen Ueberschusss an NH_2OH zu nehmen, aus einem später ersichtlichen Grunde. — Sofort trat milchige Trübung ein und das Oxim schied sich als dickflüssiges Oel auf dem Boden ab. Die Umsetzung ist, namentlich wenn noch ein paar Minuten auf dem Wasserbade erwärmt wird (das Oel färbt sich dabei grün) eine vollständige, denn die Mischung gibt, wenn man einen Theil mit Alkohol und Eisenchlorid versetzt, keine Spur Violettfärbung mehr. Man schüttet dann mit Aether aus, trocknet den Aether über Chlorcalcium, destilliert ihn ab und lässt das rückständige, sehr zähflüssige Oel im Vacuum-Exicator stehn. Zum Krystallisieren konnte das Oel nicht gebracht werden.

Die Analysen gaben folgende Zahlen:

I. 0,5150 gr Substanz gaben 31,9 ccm N bei 18° und 752 mm.
II. 0,5960 gr „ „ 37,6 „ N „ 16° „ 750 „

gefunden:

I.	II.
N: 7,06%	7,24%

berechnet für $C_{11}H_{17}NO_2$

N: 7,17%.

Charakteristisch für das Oxim ist seine vollständige Löslichkeit in wässerigen Alkalien. Beim Schütteln mit wässeriger Natronlauge löst es sich mit gelber Farbe leicht und klar auf und wird durch Essigsäure wieder gefällt; daraus ergiebt sich die völlige Abwesenheit eines Isoxazols. Die alkoholische

Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Fügt man dann Kaliumacetatlösung zu, so tritt eine Dunkelgrünfärbung ein. Mit Wasserdämpfen ist das Oxim nicht flüchtig, im Gegensatz zum Oxymethylencampher; bei stundenlangem Destilieren ging nichts über.

Beim Aufbewahren hat das an sich farblose Oxim Neigung verschiedene Färbungen anzunehmen, bald ins Grüne, bald ins Blaue und Violette.

Eine

Salzsäureverbindung des Oxims

stellte sich durch Lösen desselben in möglichst wenig absolutem Aether und Durchleiten von trockenem Salzsäuregas dar, während die Lösung zugleich äusserlich mit Eis abgekühlt wurde. Es schied sich alsbald reichlich eine gelbe prismatische krystallinische Masse aus. Nachdem der Kolben fest verschlossen, noch eine Zeit lang stehn gelassen worden war, wurde abgesaugt, das Produkt rasch auf einem Tonteller und dann noch kurze Zeit im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Der Schmelzpunkt dieses Produktes lag bei 143°. In Natronlauge war es mit gelber bis gelbrother Farbe löslich und wurde aus der Lösung mit Essigsäure wieder gefällt. In alkoholischer Lösung gab es mit Silbernitrat einen voluminösen Niederschlag, der sich in Salpetersäure nicht löste, was die Anwesenheit von Chlor feststellte.

Die Analyse stimmte auf Zahlen, welche einer Verbindung von drei Molekülen des Oxims mit zwei Molekülen Salzsäure zukommen, also auf 3 C_{11} H_{17} O_2 N + 2 HCl.

I. 0,2535 gr Substanz gaben 0,5576 gr CO_2 u. 0,1885 gr H_2O
II. 0,5020 gr „ „ 30 ccm N bei 21° und 754 mm
III. 0,2000 gr „ „ 0,0855 gr Ag Cl.

gefunden:

I.	II.	III.
C: 59,97%	—	—

H:	8,27%	—	
N:	—	6,69%	—
Cl:	—	—	10,57%

berechnet für $C_{33}H_{53}N_3Cl_2O_6$

C: 60,18%
H: 8,05%
N: 6,38%
Cl: 10,79%

Wie gesagt, entsteht das Oxim, wenn man eine Lösung Oxymethylencamphers in der berechneten Menge Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur auf einmal mit der berechneten Menge salzsaurem Hydroxylamin versetzt und dann kurze Zeit erwärmt. Bei nachherigem Erhitzen im Wasserdampfstrom geht auch bei stundenlang fortgesetzter Destillation nichts über, da das Oxim, wie erwähnt, mit Wasserdämpfen gar nicht flüchtig ist.

Vollkommen ändert sich das Bild der Reaction bei einer anscheinend ganz nebensächlichen Abweichung. Es zeigt sich hier, wie bisweilen die geringfügigsten Abweichungen eine Reaktion ganz anders verlaufen lassen.

Ich war nämlich folgendermassen verfahren. Vor dem Zufügen des salzsauren Hydroxylamins war die Lösung des Oxymethylencamphers in Normalnatronlauge auf dem Wasserbade erwärmt worden. Das salzsaure Hydroxylamin hatte

---

Anmerkung: Diesen Analsyen möchte ich, als denen eines Rohproduktes, keine allzu grosses Bedeutung für die Bestimmung der Formel beimessen. Beckmann fand die auf analoge Weise dargestellten, salzsauren Salze anderer Oxime nach der einfacheren Formel 1 Oxim und 1 Salzsäure zusammengesetzt. Vielleicht hatte das Produkt schon etwas HCl abgegeben und entsprach im frischen Zustande der einfacheren Formel; möglich ist indess auch, dass die stärker saure Natur des Oxymethylencampheroxims nur eine Verbindung in dem Verhältniss 3 : 2 zulässt. Auf Umkrystallisieren des Produktes wurde absichtlich verzichtet, wegen der dabei wahrscheinlich stattfindenden Zersetzung durch die Luftfeuchtigkeit.

ich dann nicht auf einmal zugefügt, sondern portionsweise in Pausen von etwa 3 Minuten. Als jetzt mit Wasserdämpfen destellirt wurde, ging sehr reichlich ein reinweiser, krystallinischer Körper über, der durch Absaugen gesammelt wurde. Seine Menge aus etwa 18 gr Oxymethylencampher betrug 6 gr. Durch Umkrystallisieren aus wenig Benzol, wurde die Verbindung in schönen, glänzenden, kurzprismatischen Krystallen erhalten, welche scharf bei 127 –128° schmolzen. Die Analyse ergab die Formel C_{11} H_{15} ON; der Körper war also aus dem Oxim durch Austritt von H_2O entstanden.

I. 0,3585 gr Substanz gaben 26,1 ccm N bei 23° und 750 mm.

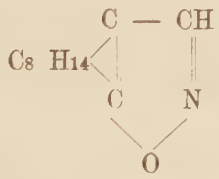
gefunden:

N: 8,08%

berechnet für C_{11} H_{15} ON

N: 7,91%

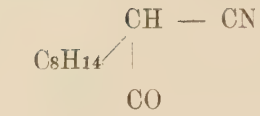
Der Körper war jedoch nicht das gesuchte Isoxazol:



Dies ergab sich schon aus seinem Verhalten gegen wässerige Natronlauge, worin er sich klar auflöste; durch Essigsäure wurde er aus dieser Lösung krystallinisch gefällt. Charakteristisch war ferner das Verhalten der alkalischen Lösung gegen überschüssige Natronlauge, durche welche ein schönes Natriumsalz in feinen weissen Nädelchen ausgeschieden wurde.

In den genannten Eigenschaften stimmte der Körper genau überein mit dem „Haller'schen"

Cyancampher.



Dass in der That dieser Körper vorlag, ergab sich aus dem, von Herrn Professor Arzruni in liebenswürdiger Weise übernommenen Vergleich der krystallographischen Eigenschaften.

System: monoklin.

Gestalten: 100, 001, 101, 011; undeutlich 110.
Habitus: tafelförmig nach 100.

	gemessen Arzruni	gemessen (berechnet) Morel und Cozeneuve.*)
100 . 001 (2)	85°12′	85°15′
001 . 101 (2)	39 14,5	39 20
$\bar{1}01$. 100 (5)	55, 32	(55, 25)
001 . 011 (4)	43, 40	43, 40
011 . 01$\bar{1}$ (2)	92, 40,5	92, 40

Ebene der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene und fast genau normal zu [100] — Daher wohl die ursprüngliche Annahme eines rhombischen Systems.

Durch [100] symmetrische Büschel. Axen ausserhalb des Gesichtsfeldes.

Den Cyancampher erhielt ich ferner, indem ich zunächst das Oxim darstellte, dieses in Wasser suspendierte, eine kleine Menge Normalnatronlauge (auf 20 gr des Oxims, circa 20 ccm) zufügte und dann mit Wasserdämpfen destillierte.

*) Comptes rend. 101, 438.

Eine kleine Menge Alkali ist also ausreichend, eine grosse Quantität Oxymethylencampheroxim in Cyancampher zu verwandeln:

Nach der Gleichung:

$$C_8H_{14}\begin{cases} CH - CH = N \cdot OH \\ CO \end{cases} + NaOH =$$

$$C_8H_{14}\begin{cases} C(Na) - CN \\ CO \end{cases} + 2\,H_2O$$

bildet sich zunächst das Natriumsalz des letzteren. Dieses dissociirt aber in wässeriger Lösung, wie dies auch Haller fand; freier Cyancampher destilliert über. Das regenerirte Alkali bewirkt die Umwandlung einer neuen Quantität des Oxims und so fort, bis die Gesammtmenge des letzteren zersetzt ist.

Dies erklärt nun auch den abweichenden Verlauf des vorhergehenden Versuches. Indem zu der Lösung des Oxymethylencamphers in Natronlauge zunächst nur wenig Hydroxylaminsalz zugefügt wurde, blieb die Flüssigkeit alkalisch und das entstandene Oxim wurde in Natriumcyancampher verwandelt. Letzterer aber wirkt selbst wie verdünntes Alkali, da er ja in wässeriger Lösung theilweise in Alkali und freie Verbindung dissociirt; er betheiligt sich also an der Umwandelung des durch weiteren Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin neuentstehenden Oxims.

Als einfachstes Verfahren zur Darstellung des Cyancamphers ergibt sich also das Folgende:

18 Theile Oxymethylencampher löst man unter Erwärmen in etwas mehr wie der berechneten Menge Natronlauge (statt 100 etwa 120 Theile), fügt 7 Theile Hydroxylaminchlor-

hydrat hinzu und destilliert mit Wasserdämpfen so lange als noch etwas übergeht. Der so gewonnene Cyancampher ist chemisch rein und da die Ausbeute circa 50% der bezeichneten beträgt, dürfte dieses Verfahren wohl das beste für die Darstellung des Cyancamphers sein.

Ferner resultirte der Cyancampher statt des Isoxazols als Oxymethylencampher in der anderthalbfachen Gewichtsmenge Eisessig gelöst und mit der berechneten Quantität an feingepulvertem, salzsaurem Hydroxylamin versetzt in einem Kolben über freier Flamme und unter Umschütteln, wenige Minuten zu lebhaftem Sieden erhitzt wurde, wobei sich das Hydroxylaminsalz auflöste und viel Salzsäuregas entwich. Die Flüssigkeit wurde in eine Schaale entleert und hatte am folgenden Tage eine erhebliche Menge krystallinische Substanz abgeschieden. Einmal aus wenig Benzol umkryrtallisiert erhielt ich schöne Prismen vom Schmelzpunkt 127 128°. Hierdurch, wie durch ihre Alkalilöslichkeit, erwies sich die Substanz als Cyancampher.

Analyse.

I. 0,2050 gr Substanz gaben 0,5615 gr CO_2 u. 0,1655 gr H_2O
II. 0,3180 gr „ „ 23,1 ccm N bei 19° und 745 mm

gefunden:

	I.	II.
C:	74,70%	--
H:	8,96%	—
N:	—	8,14%

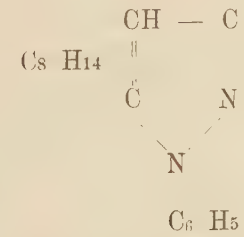
berechnet für C_{11} H_{15} NO

C: 74,57%
H: 8,47%
N: 7,91%

Derselbe Körper endlich resultirte auch bei der Behandlung des Oxims mit Acetylchlorid. — Durch letzteres konnte das Oxim des Benzoylaldehyds ziemlich glatt in das Isoxazol verwandelt werden. — Beim Uebergiessen des Oxims mit der gleichen Gewichtsmenge Acetylchlorid erfolgte heftiges Aufkochen und Entweichen von Salzsäuregas. Nach Abdestillieren auf dem Wasserbade hinterblieb ein zähes Oel, das mit Wasserdämpfen destelliert, erhebliche Mengen an Cyancampher übergeben liess, welcher nach dem Umkrystallisieren bei 127—128° schmolz.

Es scheint also, dass sich das Isoxazol des Oxymethylencamphers nicht isolieren lässt, in Folge seiner grossen Neigung, in den isomeren, beständigen Cyancampher überzugehen.

Phenylpyrazol des Oxymethylencamphers.



Diese Verbindung habe ich am besten auf fogende Weise erhalten:

Ein Molekül Oxymethylencampher (18 gr) in circa 55 ccm heissem Eisessig gelöst, wurden mit einem Molekül Phenyl-

hydrazin (10,8 gr) versetzt. das Ganze kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und dann zum Auskrystallisieren stehen gelassen. Man kann auch bis zur Entfernung des Eisessigs eindampfen und dann den krystallinischen, ziemlich dunkelgefärbten Rückstand durch Lösen mit sehr wenig heissem Methylalkohol reinigen. Rührt man diese Lösung bis zum Erkalten, so erhält man feines Krystallmehl, das ein wenig gefärbt ist. Im ersten Falle scheiden sich alsbald schöne isolierte compacte Krystalle aus. Zur Erzielung recht schöner messbarer Krystalle löst man die gepulverte Substanz am Rückflusskühler in heissem Aether, worin sie nicht ganz leicht löslich ist. Zum Theil schon beim Erkalten und reichlicher beim Verdunsten scheidet sich das Pyrazol in prächtigen Krystallen aus, deren Messung Herr Professor Dr. Arzruni in bekannter liebenswürdiger Weise übernommen hat.

Es sei mir an dieser Stelle vergönnt, demselben für sein freundliches Bemühen meinen besten Dank auszusprechen.

Krystallsystem — monoklin; beobachtete Gestalten: a [100], c [101], b [010], m [110], n [210], d [201], g [012], p [111], o [212]. Der Habitus der Krystalle ist entweder ein tafelförmiger nach den Flächen c, oder ein säulenförmiger nach der Axe c: verzerrte, z. B. nach einer Fläche m oder n tafelförmig ausgebildete Krystalle sind auch nicht selten; hier und da sieht man Neigung zum Hemimorphismus, durch Einseitiges Auftreten der Pyramiden p und o (links) und des Klinodomas q (rechts) oder auch durch ungleichwertige Ausbildung der Prismen m und n an beiden Enden der Symmetrieaxe.

Die Beschaffenheit der Flächen, ist eine durchweg ausgezeichnete, da selbst die kleinen schmalen Flächen von p und o scharfe Reflexe lieferten. Die Differenzen zwischen den Mittelwerten der Messung und Rechnung erreichen nur in zwei Fällen ein Maximum von 8′, sonst gehen sie bis 3′ ja bis zu 0,5′ hinab.

	Grenzweite		Zahl der gem. Winkel.	Mittel	Rechnung
a : n 100 . 210	40°21′ —	40°36′	8	40°29′	40°29,5
n : m 210 . 110	19 3 —	19 29	8	19 10	19 9.5
m : b 110 . 010	30 10 —	30 41	8	31 21	—
a : c 100 . 001	64 12 —	64 21	4	64 17	—
c : d 001 . 201	73 6 —	73 24	4	73 13	73 21.5
d : a 20$\bar{1}$. 100	42 22 —	42 37	4	42 28	42 21.5
c : q 001 . 012	31 11 —	31 32	6	31 26	31 26
q : b 012 . 010	58 19 —	58 53	6	58 37	58 44
c : m 001 . 110	77 3 —	77 40	6	77 21	77 29
m : p 110 . 111	38 59 —	39 31	6	39 22	39 24
p : c $\bar{1}$11 . 001	63 11 —	63 36	6	63 16	—
c : n 001 . 210	70 41 —	70 55	8	70 47	70 44
n : a 210 . 21$\bar{2}$	—		1	57 29	57 21
o : c $\bar{2}$12 . 001	—		1	51 50	50 55
p : b $\bar{1}$11 . 001	37 42 —	37 52	4	37 47	37 49
p : o $\bar{1}$11 . $\bar{2}$12	—		1	19 19	19 24
p : p $\bar{1}$11 . $\bar{1}\bar{1}$1	104 24 —	104 25	2	104 24	104 22

Die aus den Werten m : b, a : c und p : c abgeleiteten geometrischen Constanten sind

$$a : b : c = 1{,}8956 : 1 : 1\ 1{,}3478$$
$$\beta = 115^{o}43'$$

In natürlichen Platten nach (001) sieht man im Conoscop ein farbenprächtiges Axenbild mit einer ausserordentlich starken Dispersion, sowohl der Axen ($s > v$), als auch der Axenebene für verschiedene Farben. Da die Ebenen der optischen Axen senkrecht zur Symmetrieebene liegen, ist ihre Dispersion eine horizontale. Durch Platten, parallel (010) geschliffen, sieht man leider den Austritt der Axen, ihres zu grossen Axenwinkels wegen nicht; das Bild müsste sonst eine schöne, gekreuzte Dispersion der Axenebenen lieferen. Die erste Mittellinie liegt im stumpfen Winkel β und schliesst mit der Normalen zu c (001) einen verhältnissmässig kleinen Winkel ein. Die Bestimmung dieses Winkels, wie desjenigen der optischen Axen im Conoscop mit Hülfe des Micrometers (1 Theilstrich = $5^{o}20'$) vorgenommen ergab

	Li Licht	Na Licht	Tl Licht	Blaues Glas
Neigung der 1ten Mittellinie gegen die Normale zu (001)	16°	14°40′	—	12°40′
Winkel d. opt. Axen in Luft (2ε)	32°	26°40′	21°20′	nahezu 0°

Besässe man eine bequeme Quelle zur Erzeugung monochromatischer blauer Lichtarten, so würde man für ein bestimmtes Blau in der Nähe des Violett ein einaxiges Bild erhalten.

Der Sinn der Doppelbrechung ist positiv.

Der Schmelzpunkt der absolut reinen Substanz ist scharf· 124—125°. Sie giebt gleich dem Triphenylpyrazol eine prächtige violette Pyrazolin-Reaction.

Die Analyse gibt Uebereinstimmung mit der erwarteten Formel C_{17} H_{20} N_2.

I. 0,1715 gr Substanz gaben 0,5079 gr CO_2 u. 0,1260 gr H_2O
II. 0,2980 gr „ „ 30,6 ccm N bei 23° u. 744 mm.

	gefunden:	
	I.	II.
C:	80,77%	—
H:	8,16%	—
N:	—	11,29%
berechnet für	C_{17} H_{20} N_2	
	80,95%	
	7,94%	
	11,11%	

Zusammenstellung der dargestellten Verbindung.

Aus dem Oxymethylendesoxybenzoïn ($C_{14}H_{10}O$) = CH . OH habe ich erhalten:

1) den Methylaether desselben:
$(C_{14}H_{10}O) = CH . O - CH_3$

2) das Amid:
$(C_{14}H_{10}O) = CH - NH_2$

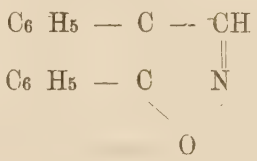
3) das Anilid:
$(C_{14}H_{10}O) = CH - NH - C_6H_5$

4) das Paratoluidid:
$(C_{14}H_{10}O) = CH - NH - C_6H_4 - NH_3$

5) das Benzoat:
$(C_{14}H_{10}O) = CH - O . (C_7H_5O)$

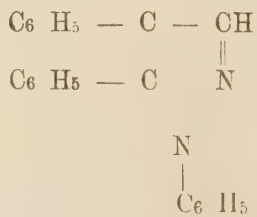
6) das Benzil
$C_6H_5 - CO - CO - C_6H_5$

7) das α, β Diphenylisoxazol



8) das Cyandesoxybenzoïn
$(C_{14}H_{11}O) - CN .$

9) das Triphenylpyrazol



Weiterhin habe ich aus dem Oxymethylencampher:

$$(C_{10}\,H_{14}O) = CH \cdot OH$$

dargestellt:

10) das Monoxim:

$$(C_{10}\,H_{14}O) = CH \cdot NH \cdot OH$$

oder

$$(C_{10}\,H_{15}O) - CH = N \cdot OH$$

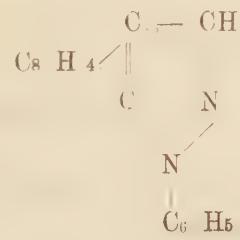
und die Salzsäureverbindung desselben

$$3\,C_{11}\,H_{17}\,O_2\,N + 2\,H\,Cl$$

11) den Cyancampher:

$$(C_{10}\,H_{15}O) - CN$$

12) das Campherphenylisoxazol:



Berichtigungen:

Seite	Zeile	
14	20	Monophenylisoxazol = Monophenylisoxazols.
16	12	. = , und welchem = welchen.
22	27	(bis) und 50° = 56°
27	12	zulegte = zerlegte.
30	13 u. 14	$C_5 H_6 = C_6 H_5$
31	12	Oxidationsmittel = Oxydationsmittel.
33	11	sich = ich.
34	2	in der Anmerkung: grosses = grosse.
36	15	001 . 101 (2) = 001 . $\bar{1}$01 (2).
40	19	d [201] = d [$\bar{2}$01].
40	20	p [111] = p [$\bar{1}$11] und o [212] = o [$\bar{2}$12]